

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-007959

(43)Date of publication of application : 12.01.1999

(51)Int.Cl. H01M 4/60
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 09-156851

(71)Applicant : YAZAKI CORP

(22)Date of filing : 13.06.1997

(72)Inventor : KISHIDA MASATOSHI

(54) ELECTRODE MATERIAL AND MANUFACTURE THEREOF, AND SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a secondary battery, which has high discharging efficiency and in which deterioration due to a repeat of charge and discharge is hard to be generated and which has a large charge and discharge capacity, by using the activated carbon, to which vapor phase oxidization and liquid phase oxidization are performed in order and in which the active material is bound, as a sulfide electrode material.

SOLUTION: Activated carbon is heated in the air for vapor phase oxidization, and thereafter, hydrogen peroxide is used for liquid phase oxidization, and the active material is connected to the activated carbon, and this activated carbon is used for the electrode material. At this stage, as the active material, the material, which has a sulfuric atom for cleaving the S-S bonding with the electrolytic reduction and for forming the original S-S bonding with the electrolytic oxidization, is used, and this active material has a function group to be used for chemical bonding to the activated carbon, and for example, 2-mercapto-benzoic acid is used. As an activated carbon, powdery carbon, granular carbon, beads carbon and crushed carbon, which are usually used, can be used, but the powdery carbon having a high degree of refinement is desirably used. Activated carbon fiber can be used.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-7959

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月12日

(51) Int.Cl.⁸
H 0 1 M 4/60
4/02
10/40

識別記号

F I
H 0 1 M 4/60
4/02 C
10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-158851

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月13日

(71) 出願人 000006895

矢崎総業株式会社

東京都港区三田1丁目4番28号

(72) 発明者 岸田 正俊

静岡県裾野市御宿1500 矢崎総業株式会社
内

(74) 代理人 弁理士 瀧野 秀雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 電極材料、その製造方法及び二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高率放電に優れ、充放電の繰り返しによる劣化の少ないスルフィド系二次電池を提供する。

【解決手段】 活性炭に活物質を化学結合させて得たスルフィド系電極材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 気相酸化された後に液相酸化され、次いで活物質が結合されてなる活性炭を有することを特徴とするスルフィド系電極材料。

【請求項2】 上記気相酸化が空気中で活性炭を加熱することによるものであることを特徴とする請求項1記載のスルフィド系電極材料。

【請求項3】 上記液相酸化が過酸化水素水によるものであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のスルフィド系電極材料。

【請求項4】 活性炭を気相酸化した後液相酸化し、次いで活物質を結合させることを特徴とするスルフィド系電極材料の製造方法。

【請求項5】 気相酸化された後に液相酸化され、次いで活物質が結合されてなる活性炭を電極材料として有することを特徴とするスルフィド系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電池用電極材料に関する。更に詳しくは、スルフィド系電極材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 有機ジスルフィド化合物などのスルフィド系化合物をリチウム二次電池に応用した場合、電解還元により硫黄-硫黄結合が開裂されて硫黄-リチウムイオン結合が生成し、電解酸化により上記硫黄-リチウムイオン結合が開裂されて元の硫黄-硫黄結合を生成する化合物であり、リチウム二次電池の正極活物質として用いると高エネルギー密度が得られるとして注目を浴びつつある。

【0003】 ところが、上記スルフィド系化合物を正極活物質として用いた非水二次電池（以下「スルフィド系二次電池」と云う）は、正極活物質の性質により電子移動が極めて遅く、そのため、実用的な電流を取り出すには60℃程度の加熱を行う必要があり、従って応用可能範囲が限られていた。

【0004】 更に、これらスルフィド系化合物は、リチウム系二次電池で用いられる電解液（非水溶媒）に可溶である。そのため、これら非水溶媒にリチウム塩を溶解させた有機電解質を用いることが困難で、ポリマー電解質等の固形或いはゲル状の電解質を用いる必要があった。

【0005】 また、スルフィド系化合物は電子伝導性に乏しいことから、黒鉛粉末等の導電材及び高分子固体電解質と混合した組成物として用いられていた。しかし、これら組成物においても、電子とイオンとのネットワークが形成されず、その結果分極が大きくなると云う欠点があった。

【0006】 これらの問題点を解決する手段として、スルフィド系化合物と電極触媒及び導電材として作用する

ポリアニリンを担持した活性炭を用いることが報告されている（特開平4-359865号公報）。このような構成により、正極活物質の酸化及び還元の速度が速くなり、室温下の大電流での充放電が可能になることが報告されている。しかし、このように活性炭を使用しても、充放電を繰り返すにつれ徐々にその容量の低下が生じ、用いることができなくなってしまう。

【0007】 また、スルフィド系化合物を電解液に溶解しないような高分子物質として不溶化させる技術が提案された（特表平5-501937号）。しかしながら、このものは満充電時には高分子として電解液に不溶であるが、放電時にはジスルフィド結合が開裂するため高分子物質でなくなり、そのため再度充電した場合にも完全には還元しないため充放電を繰り返したときの容量低下の防止が充分でなく、また、十分な電子伝導性が得られていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者は過去、活物質が化学結合された活性炭を電極材料として用いることにより上記従来技術の問題点を解決できることを見いだした。しかし、活性炭に固定化できる活物質の量が限られており、より高いエネルギー密度の電池を得るには障害となっていた。本発明は、高率放電に優れ、充放電の繰り返しによる劣化の少ない、かつ充放電容量の大きなスルフィド系二次電池及びその二次電池に用いることのできるスルフィド系電極材料を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明のスルフィド系電極材料は上記課題を解決するため、請求項1に記載の通り、気相酸化された後に液相酸化され、次いで活物質が結合されてなる活性炭を有するスルフィド系電極材料である。

【0010】

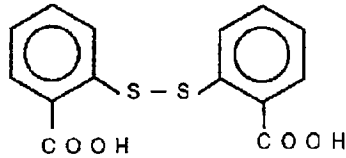
【発明の実施の形態】 本発明において、活物質とは電解還元によりS-S結合が開裂されて、電解酸化により元のS-S結合を形成する硫黄原子を有する物質であり、かつ、活性炭との化学結合に資される官能基を有するものである。なお、本発明において、S-S結合は単独でも良く、或いは、S-S-Sのように連続（以下、「連続したS-S結合」と云う。）していても良い（以下、両者を含めて「S-S結合」と云う）。

【0011】 活性炭との化学結合に資される官能基とは、活性炭表面に存在するカルボキシル基や水酸基と直接、或いは、間接に結合する官能基であり、いわゆるカップリング剤などの併用によって活性炭と結合する官能基も含む。このような官能基の例としてアミノ基やカルボキシル基を挙げることができる。このような活物質としては、例えば2-メルカプト-安息香酸や2-アミノ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾールやその

塩及びイオン、また、これらの二量体、2, 2'-ジチオジ安息香酸(化1参照)や5, 5'-ジチオビス(2-アミノ-1, 3, 4-チアジアゾール)(化2参照)、あるいは、4, 4'-ジチオアニリンを挙げることができる。これら二量体は単量体を原料として合成する。また、更にチオサリチル酸、メルカプト酢酸、4, 5-ジアミノ-2, 6-ジメルカプトピリミジン、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール-5-チオール、2-チオウラシル、2-メルカプトニコチン酸、2-アミノ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール等を挙げることができる。なお、これらは市販されていて、試薬メーカー等から入手可能である。

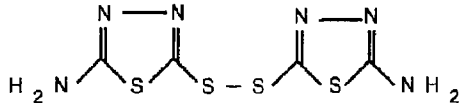
【0012】

【化1】



【0013】

【化2】



【0014】本発明において活性炭は、通常用いられているものすべてを用いることができる。すなわち、粉状炭、粒状炭、ビーズ炭、破砕炭等である。この中では、精製度が高い粉状炭を用いることが望ましい。さらに、本発明における活性炭として、上記通常の活性炭以外に活性炭素繊維を含む。これら活性炭素繊維としてはポリアクリロニトリル系、レーヨン系、ピッチ系等原料を問わずに用いることができるが、高比表面積のものが入手できる点でピッチ系活性炭素繊維が望ましい。なお、活性炭素繊維を用いた場合、活性炭素繊維自体が電気的ネットワークを形成するため、電極自体の電気抵抗を低下させることが可能となり好ましい。この効果は、活性炭素繊維を不活性ガス雰囲気下で600℃超でかつ黒鉛化温度以下で熱処理してより低い電気抵抗のものとすることによって、高めることができる。これら活性炭素繊維は繊維形状を有するため、電気的ネットワークを形成して、高率放電に寄与することができ、ここで活性炭素繊維は一般にフェルト、織布や不織布やニット、マット、紙、トウ、ストランド、チョップドファイバー、ミルドファイバー等の形状のものが入手可能であるが、電気的ネットワークとしての役割や取扱性を考慮すると織布や紙(但し電極材として用いた場合に障害を引き起こすおそれのない物質(例えばポリオレフィン系バインダ)と活性炭素繊維とで構成されるもの)等であることが望ま

しい。

【0015】これら活性炭及び活性炭素繊維を電極材として用いる際に、障害となるイオン等が含まれていることがある。その場合には予め塩酸等で酸洗浄を行う。なお、これら活性炭及び活性炭素繊維の比表面積としては1000m²/g以上であることが望ましい。1000m²/g未満のものでは、活物質との結合に供せられる結合サイトが少なく、そのため、充分な量の活物質が化学結合によって固定化されないことがある。これら活性炭及び活性炭素繊維の表面にはカルボキシル基や水酸基等の化学活性を有する官能基があるが、多くの活物質を化学結合(化学修飾)させて高い効果を得るためには、これら官能基の数を増加させるため、酸化処理を行う。

【0016】酸化処理としては過酸化水素或いは硝酸、過マンガン酸カリウム、重クロム酸カリウム、次亜塩素酸ナトリウム等を用いる湿式酸化(液相酸化)と、適当な濃度の酸素ガスを有する雰囲気(例えば空気中)で加熱したり、或いは、オゾンガスと反応させる、あるいはプラズマ酸化、紫外線酸化、コロナ放電による酸化等の乾式酸化(気相酸化)とがある。本発明においては、活性炭に対し気相酸化処理の後液相酸化処理を行うことが必要である。この2段階処理により活性炭表面の酸性官能基を著しく増加させることができる。ここで逆に液相酸化処理の後気相酸化処理を行うと、前段処理である液相酸化処理で得られた酸性官能基が後段処理である気相酸化処理で減少してしまい、本発明の効果は得られない。これら酸化処理により導入された官能基は、XPS、FT-IR等の機器分析、或いは、水酸化ナトリウム等の塩基性溶液による滴定などによって、確認することができる。

【0017】このように酸化処理により活性炭あるいは活性炭素繊維の表面に導入された官能基を利用して、上記活物質をその表面に化学結合させて固定化する。固定化には、ジシクロヘキシルカルボジイミド等のアミド結合を形成する試薬を用いて行う。また、カップリング剤等も応用することができる。また、電極成形時に、導電材としてファーンズブラック等の通常導電性付与材として用いられるものを併用することができる。ここで、ケッチェンブラックとして市販されているものは高導電率であり、また、取扱性に優れている。また、混合時の作業性から、これら導電材としては粉末状のものであることが望ましい。

【0018】二次電池を組み立てる際に用いる電解液は有機溶媒と電解質とを組み合わせ調整される。すなわち、有機溶媒や電解質としては、通常の水溶性系電池に用いられるものであれば、いずれも使用可能である。即ち、有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-

ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、酢酸メチル、ブチレンカーボネート等、非水溶液系電池に用いることが知られている溶媒を単独または混合して用いることができる。

【0019】また、電解質としては、例えば、負極としてリチウム系のものを使用する際には LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 等が使用可能である。これらは、適切な濃度になるよう上記有機溶媒に溶解されて電解質を形成する。なお、本発明に係る電極材料は活性炭に固定化されているため、当然これら電解液には不溶である。従って、従来のスルフィド系二次電池と異なり、高分子材料の中に電解液を保持させて形成した固体電解質を用いる必要はない。しかしながら、固定化された活物質が活性炭とともに電解液中への脱落する予防ともなり、また、固体電解質はセパレータとしても機能する利点もあるので固体電解質を用いることが好ましい。

【0020】負極としては、通常二次電池に用いられている電極を用いることができる。リチウム系の電極材としては、金属リチウム、リチウム-アルミニウム合金、或いはリチウムと黒鉛や炭素などの層間化合物などが挙げられる。これら正極、電解液及び負極を組み合わせて電池を形成するが、そのときの電池形状、すなわち扁平型、円筒型或いは角形などを問わず応用することが可能である。

【0021】

【実施例】以下に、本発明の実施例及び比較例について示すが、空気や水分のある雰囲気で行うと障害が生じる工程はすべてアルゴン雰囲気で行い、また、特に温度を指定した場合以外は室温で行った。

10

*【0022】[活性炭の酸化処理] 固定化に用いる活性炭としてユニチカ製活性炭素繊維(比表面積: $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔直径: $17\sim 26\text{ \AA}$) アドール(以下「ACF」と云う)を選択し、これを以下に示すように酸化処理を行い、サンプルA～Eを得た。

A) 気相酸化処理

B) 液相酸化処理

C) 気相酸化処理の後、液相酸化処理

D) 液相酸化処理の後、気相酸化処理

E) 酸化処理なし

気相酸化は、ACF 10 g を 2 l /分の割合で空気を通じた 400°C の電気炉で1時間保って行った。液相酸化は、ACF 10 g を 10 重量%の過酸化水素水 500 ml に浸漬し、次いで 90°C の水で3時間温浴して行った。なお、上記処理を行った活性炭素繊維はすべて 100°C で真空乾燥を行い、以下サンプルとして用いた。

【0023】このようにして酸化処理を行った5種の活性炭素繊維A～Eについて、その表面官能基の解析を中和滴定法で行った。すなわち、これら活性炭素繊維それぞれ 0.3 g を3種の 50 ml の塩基性水溶液(炭酸水素ナトリウム水溶液、炭酸ナトリウム水溶液及び水酸化ナトリウム水溶液)にそれぞれ添加し、室温で静置して、表面官能基と反応させた。24時間後濾過し、これら濾液をメチルオレンジを指示薬として 0.05 mol/l の塩酸水溶液で逆滴定を行い、これら活性炭素繊維が有する酸性官能基量を調べた。その結果活性炭素繊維E(酸化処理なし)の酸性官能基量を1としたとき活性炭素繊維A～Dの酸性官能基量は表1に示した値になった。

【0024】

【表1】

活性炭素繊維	酸性官能基量比
A (気相酸化処理)	1.5
B (液相酸化処理)	3.0
C (気相酸化処理の後、液相酸化処理)	6.0
D (液相酸化処理の後、気相酸化処理)	5
E (酸化処理なし)	1

【0025】表1により、気相酸化処理より、液相酸化処理の方が効果的であり、さらに気相酸化処理の後液相酸化処理を行うとその効果は著しいことが判る。なお液相酸化処理の後気相酸化処理を行うと、液相酸化処理により得られた表面酸性官能基が減少してしまうことが判る。

【0026】(5, 5'-ジチオビス(2-アミノ-1, 3, 4-チアジアゾール)の合成) 活物質としては5, 5'-ジチオビス(2-アミノ-1, 3, 4-チア

50

ジアゾール)を選択した。このものは市販の2-アミノ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール 40 mmol を 200 ml のメタノールに溶解し、これに 34 重量%の過酸化水素水溶液を滴下し、得られた沈殿物を乾燥したものである(そのFT-IRスペクトルを図1に示す)。また、上記で合成した5, 5'-ジチオビス(2-アミノ-1, 3, 4-チアジアゾール)及びその原料の2-アミノ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾールの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルをそれぞれ図2及

び図3に示す(溶媒は d_6 -ジメチルスルホキシド、以下同じ)。これら図より3.2ppm付近のS-H結合由来のピークが原料の2-アミノ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾールで見られるのに対し、5,5'-ジチオビス(2-アミノ-1,3,4-チアジアゾール)では観察されないことからジスルフィド結合(S-S)が形成されたことが確認された。

【0027】さらに、このもののCHNS分析(パーキンエルマー社PEシリーズII、CHNS/Oアナライザ2400)の結果を表2に示す。なおこれら表中「理論値(%)」とは、5,5'-ジチオビス(2-アミノ-1,3,4-チアジアゾール)の理論上の各元素の存在重量百分率を、「理論比」は水素の存在重量を1としたときの各元素の比を示し、それぞれ実際に測定して得られた測定値(%)、及び測定比とを合わせて示してある。

【0028】

【表2】

	炭素	水素	窒素	硫黄
測定値(%)	18.0	1.6	32.0	48.4
理論値(%)	18.1	1.5	31.8	48.6
測定比	1.2	1	2.1	3.2
理論比	1.2	1	2.1	3.2

*

活性炭素繊維 活性炭素繊維1g当りの固定活物質質量(mmol)

ACmo-A	2
ACmo-B	4
ACmo-C	6
ACmo-D	1
ACmo-E	0.05

【0032】また、上記5種の活物質を固定化した活性炭素繊維それぞれをFT-IRにて赤外吸収スペクトルの測定を行ったところ、ACmo-A、ACmo-B及びACmo-C、ACmo-Dにおいて、C=O結合に起因する $1750\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 、NH結合に起因する $3400\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ におけるピーク、及びC-N結合に起因する $1300\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ におけるピークが確認された。また、上記ACmo-A～ACmo-Dではアミド結合の存在を示す $1750\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 及び $3400\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ におけるピークが確認されたが、ACmo-Eではこれら吸収は観察されなかった。なお、ACmo-C表面のFT-IRスペクトルを図4に示す。

【0033】[コイン型電池での検討]上記のようにして活物質が固定化されたACmo-A～ACmo-D及びACmo-Eを用いてコイン型電池での検討を行った。

【0034】(正極の作製)活性炭ACmo-A～ACmo-

*【0029】表2により、理論値とほぼ同じ測定値が得られていることが判る。以上より合成されたものが5,5'-ジチオビス(2-アミノ-1,3,4-チアジアゾール)であることが確認された。

【0030】[活性炭への活物質の固定化]上記5種の活性炭素繊維A～E各5gに活物質である5,5'-ジチオビス(2-アミノ-1,3,4-チアジアゾール)50mmolおよびジシクロヘキシルカルボジイミド50mmolをメタノール100mlを溶解して調製した溶液にそれぞれ入れ、2日間・70℃で還流して活物質を固定化させた。次いでこれら4種の活性炭素繊維(以下それぞれ「ACmo-A」、「ACmo-B」、「ACmo-C」、「ACmo-D」及び「ACmo-E」と云う)を洗浄し、乾燥した。なお、固定化の確認として、このACmoのアミド結合を定量した。すなわち、ACmo 30mgをフラスコに採取し、15mlの水を加えた後、さらに40重量%の水酸化ナトリウム水溶液100mlを加えて蒸留した。留出液は2重量%のホウ酸水溶液に集め、0.01mol/lの塩酸で滴定した。その結果、表3に示す量の活物質が固定されていることが判った。

【0031】

【表3】

-D及びACmo-Eではこれらに LiCF_3SO_3 をmol/lとなるようγ-ブチロラクトンに溶解した溶液を注液して正極として用いた。一方、比較例である電池fでは、電極活物質である5,5'-ジチオビス(2-アミノ-1,3,4-チアジアゾール)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF_3SO_3)、導電剤であるケッチェンブラック、及び、ポリエチレンオキサイド(分子量2000000)を表4に示すような3種類の重量比で混合し、これらをアセトニトリルに分散させて分散液を得た。これら分散液をシャーレ上に展開してアセトニトリルを揮発させて、厚さ500 μm のシートとし、直径14mmに打ち抜いて、以下、正極として用いた。

【0035】

【表4】

	電池 a	電池 b	電池 c	電池 d	電池 e	電池 f
	比較例 1	比較例 2	実施例	比較例 3	比較例 4	比較例 5
A Cmo-A	60	—	—	—	—	—
A Cmo-B	—	60	—	—	—	—
A Cmo-C	—	—	60	—	—	—
A Cmo-D	—	—	—	60	—	—
A Cmo-E	—	—	—	—	60	—
活物質	—	—	—	—	—	40
ポリアセチレンサイト*	—	—	—	—	—	40
LiCF ₃ SO ₃	40*	40*	40*	40*	40*	10
ゲルゲルラック	—	—	—	—	—	10

*：ただし1mol/l-LiCF₃SO₃/γ-ブチロラクトンとして

【0036】（固体電解質の作製）アクリロニトリルとメチルアクリレートとの共重合体（モル比で9：1）1.5gを、予めトリフルオロメタンスルホン酸リチウム（LiCF₃SO₃）を1mol/lの濃度になるようγ-ブチロラクトンに溶解した溶液に混合し均一分散させ、その後120℃に加熱したシャーレ上に展開した後放冷し、厚さ150μmの固体電解質を得た。なお、この固体電解質は直径16mmに打ち抜かれ、電池形成時に正極と負極との間にあってセパレータとしての役割も果たす。

【0037】（負極の作製）厚さ400μmのリチウム金属箔を直径15mmに打ち抜いて負極とした。

【0038】（電池の作製）上記7種の正極及び、セパレータ（あるいは固体電解質）、負極を用いて、図5に示すように電池を作製した。なお、電池a～eでは活性炭繊維の重量を等しくするようにして作製した。

（電池の評価：充放電サイクルと放電容量との関係）これら電池c及び電池fについて、その充放電を繰り返した際の放電容量を調べた。すなわち、これら電池を電極間電圧が2Vとなるまで放電した（この状態を「完全放電」と云う）後、電極間電圧が4.5Vになるよう充電する（この状態を「満充電」と云う）。この充電時の電気量を1時間で完全放電させるように電流値を設定し、充放電を繰り返した。そのときの放電容量の変化を図6に示した。図6より、充放電を繰り返した際に、従来技術による電池fでは放電容量の低下が著しいが、本発明に係る活物質が化学結合された活性炭を用いている電池cの放電容量の変化は非常に小さく、寿命が長いものであることが判る。

【0039】（電池の評価：放電率と利用率との関係）電池c及び電池fとそれぞれ同様に作製した電池c'（実施例2）及び電池f'（比較例6）を用いて放

電率と利用率との関係を調べた。電池c'及び電池f'それぞれに0.1CmAの電流規制で10時間の充電を行い、その後放電率を変化させて0.01CmA、0.1CmA、0.3CmA及び1CmAの電流規制で完全放電を行った。このとき各放電率における、充電容量と放電容量との比である利用率を図7に示す。なお、上記において単位「CmA」とは満充電の電池を1時間で完全放電させる電流量の設定値を表す単位である。図7より、本発明に係る電池c'では従来技術に係る電池f'に比べ高率放電をおこなっても利用率が高く、大電流放電が可能であることが判る。

【0040】（電池の評価：活性炭の酸化条件の影響）電池cと同様に作製した電池c''と、電池a、電池b、電池d、電池eを上記充放電サイクルと放電容量との関係を調べたときと同条件で100回の充放電を行い、その50回目の放電容量を比較した。その結果、各電池の容量を電池c''を1としたときの比率を表5に示す。

【0041】

【表5】

電池	放電容量比
a	0.4
b	0.7
c	1
d	0.2
e	0.1

【0042】表5により本発明に係る電極材料を正極として有する電池である電池cの放電容量が非常に大きいことが判る。

【0043】

20

30

40

50

【発明の効果】気相酸化された後に液相酸化され、次いで活物質が化学結合された活性炭を電極材料として用いることにより、充放電を繰り返したときの劣化が非常に少ない大容量の二次電池とすることができ、また、このような電池は同時に大電流放電が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】5, 5'-ジチオビス(2-アミノ-1, 3, 4-チアジアゾール)のFT-IRスペクトルを示す図である。

【図2】5, 5'-ジチオビス(2-アミノ-1, 3, 4-チアジアゾール)の¹H-NMRスペクトルを示す図である。

【図3】2-アミノ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾールの¹H-NMRスペクトルを示す図である。

【図4】5, 5'-ジチオビス(2-アミノ-1, 3, *

* 4-チアジアゾール)を固定化した活性炭素繊維ACmo-Cの表面のFT-IRスペクトルを示す図である。

【図5】実施例で作製した電池の構成を示すモデル図である。

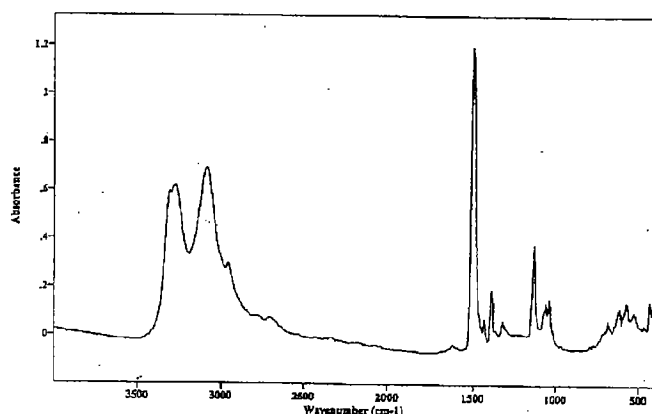
【図6】充放電を繰り返したときの電池c及び電池fの放電容量の変化を示す図である。

【図7】放電率を変化させたときの電池c'及び電池f'の利用率の変化を示す図である。

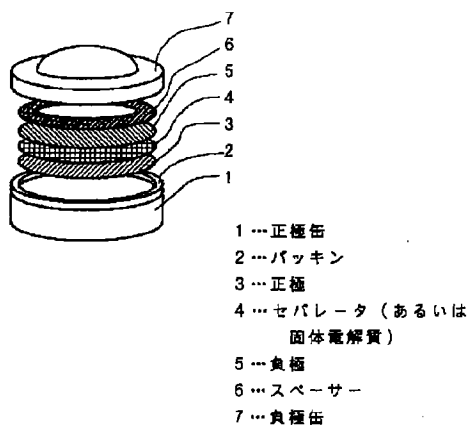
【符号の説明】

- 1 正極缶
- 2 バッキン
- 3 正極
- 4 セパレータ (あるいは固体電解質)
- 5 負極
- 6 スパース
- 7 負極缶

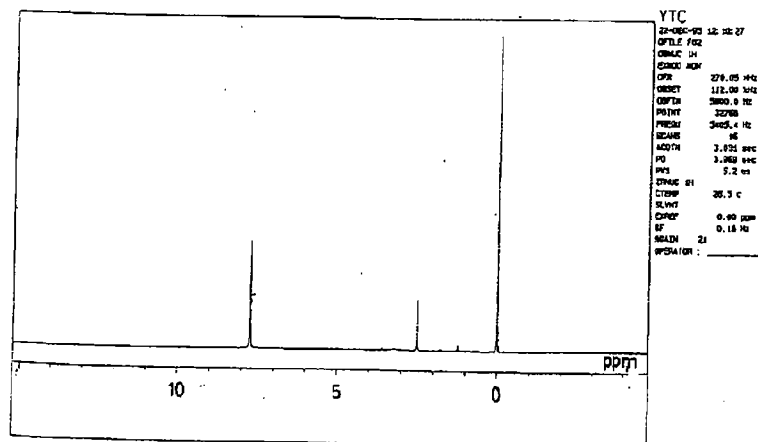
【図1】



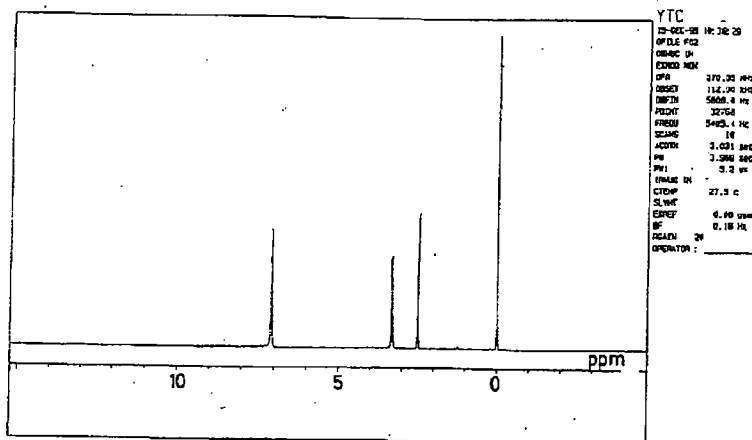
【図5】



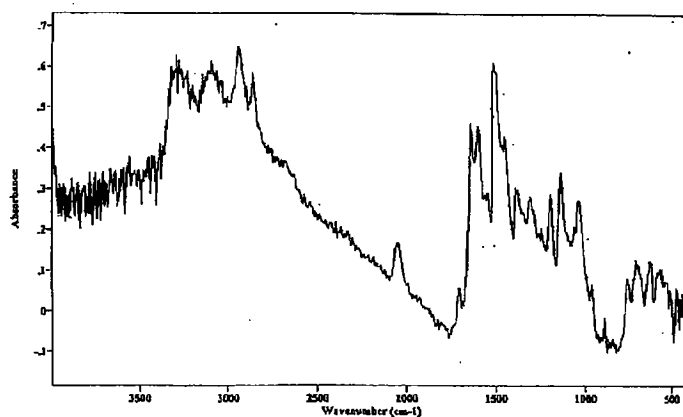
【図2】



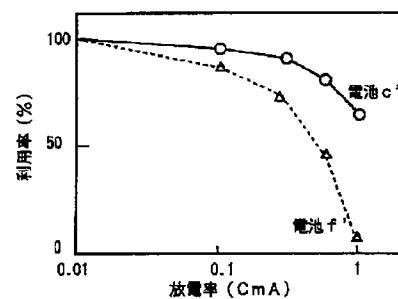
【図3】



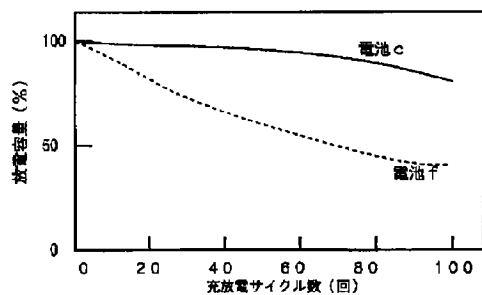
【図4】



【図7】



【図6】



Partial translation of JP A Hei 11-7959 entitled "Battery material, method for producing the same, and secondary battery"

[Claim 1] A sulfide-based electrode material, comprising activated carbon which has been subjected to a gas phase oxidation and a subsequent liquid phase oxidation, and then combined with an active material.

[0010]

[Mode for Embodying the Invention]

In the present invention, an active material refers to a sulfur-atom containing material whose S-S bond is cleaved upon electrolytic reduction and is formed upon electrolytic oxidation, and the material has a functional group to form a chemical bond with activated carbon. In the present invention, the S-S bond may be a single bond or may be a continuous bond such as S-S-S (hereinafter referred to as a "continuous S-S bond") (hereinafter these two bonds are collectively referred to as "S-S bonds").

[0011]

As used herein, a functional group to form a chemical bond with activated carbon refers to a functional group which is directly or indirectly bound to a carboxyl group or a hydroxyl group on the surface of the activated carbon. Such functional groups include a functional group

which is bound to the activated carbon when used in combination with the so-called coupling agent or the like. Examples of such functional groups include an amino group and a carboxyl group. Examples of such active materials include 2-mercapto-benzoic acid, 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole, salts, ions, dimmers thereof, 2,2'-dithiodibenzoic acid (see Chemical formula 1), 5,5'-dithiobis(2-amino-1,3,4-thiadiazole)(see Chemical formula 2), and 4,4'-dithioaniline. These dimmers are synthesized from monomers used as raw materials. Other examples include thiosalicyl acid, mercaptoacetic acid, 4,5-diamino-2,6-dimercaptopyrimidine, 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol, 2-thiouracil, 2-mercapto nicotinic acid, and 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole. They are commercially available from reagent manufacturers and the like.

[0014]

In the present invention, commonly used forms of activated carbon can all be used. Examples include powdered carbon, granular carbon, bead carbon, and shot. Among them, it is desirable to use highly purified powdered carbon. Further, the activated carbon in the present invention includes activated carbon fibers in addition to the above-mentioned common activated carbon. Any activated carbon fibers, such as polyacrylonitrile, rayon, and pitch-based carbon fibers, can be used regardless of the raw material;

however, pitch-based activated carbon fibers are desirable since fibers with high specific surface area are available. The use of activated carbon fibers is preferable since the activated carbon fibers themselves form an electrical network, thereby making it possible to reduce the electrical resistance of the electrode itself. This effect can be increased by heat treating activated carbon fibers at a temperature higher than 600°C and equal to or lower than the graphitization temperature in an inert gas atmosphere to lower the electrical resistance thereof. Since these activated carbon fibers have a fibrous shape, they can form an electrical network, thereby contributing to high rate discharge. Activated carbon fibers are usually available in the form of felt, woven fabric, non-woven fabric, knit, mat, paper, tow, strand, chopped fiber, and milled fiber. However, in consideration of the function as an electrical network and ease of handling, desired ones are woven fabric, paper (which is made of activated carbon fibers and a substance which does not have the possibility of causing a problem when used as an electrode material (e.g., polyolefin binder)), etc.

[0030]

[Immobilization of active material to activated carbon]

A solution was prepared by dissolving 50 mmol of 5,5'-dithiobis(2-amino-1,3,4-thiadiazole) serving as an active material and 50 mmol of dicyclohexylcarbodiimide in 100 ml of

methanol. 5 g of each of the above five kinds of activated carbon fibers A to E was put into this solution, which was then refluxed at 70°C for 2 days to immobilize the active material thereto. Subsequently, these four kinds of activated carbon fibers (hereinafter referred to as "ACmo-A", "ACmo-B", "ACmo-C", "ACmo-D", and "ACmo-E") were washed and dried. In order to confirm that they were immobilized thereto, the amide bonds of ACmo were quantified. Specifically, 30 mg of ACmo was taken into a flask, and 15 ml of water was added thereto. Further, 100 ml of a 40 wt% sodium hydroxide aqueous solution was added thereto, and a distillation was performed. The distillate was collected into a 2 wt% boric acid aqueous solution, and was titrated using 0.01 mol/l hydrochloric acid. The result showed that the amounts of active material shown in Table 3 were immobilized.

[0038]

(Battery production)

Using the above seven kinds of positive electrodes, the separator (or solid electrolyte), and the negative electrode, batteries as illustrated in FIG. 5 were produced. Batteries a to e were produced so that the weight of activated carbon fibers was the same.

(Battery evaluation: relationship between charge/discharge cycle and discharge capacity)

Using the battery c and the battery f, their

discharge capacities upon repeated charge/discharge were checked. Specifically, these batteries were discharged until the voltage between the electrodes reached 2 V (this state is referred to as "full discharge"). They were then charged until the voltage between the electrodes reached 4.5 V (this state is referred to as "full charge"). A current value was set so that the amount of electricity charged at this time could be fully discharged in 1 hour, and charge/discharge was repeated at the set current value. FIG. 6 shows changes in discharge capacity. FIG. 6 shows that upon repeated charge/discharge, the battery f according to a conventional technique exhibits a significant decrease in discharge capacity, but that the battery c according to the present invention using the activated carbon to which the active material is chemically bound exhibits a very small change in discharge capacity and has a long life.